



TITLE:

# 効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成

AUTHOR(S):

中村, 正治

---

CITATION:

中村, 正治. 効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2019, 2018: 15-15

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241144>

RIGHT:

効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成

Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学 化学研究所 元素科学国際研究センター 中村 正治

研究成果概要

芳香族塩化物とアルキル Grignard 反応剤との鉄触媒クロスカップリング反応は、生理活性物質や機能性材料等の簡便かつ持続可能な合成戦略として注目を集めている。本利用者は近年、フッ化鉄/SIPr (1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン) 触媒系を用いることで、広範なアルキル Grignard 反応剤と芳香族塩化物から良好な収率で目的のカップリング体が得られることを見出した。特に、従来法では適用不可能であったメチル基や  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  基など  $\beta$  水素を持たないアルキル基を電子豊富で不活性な芳香族塩化物に導入することに初めて成功した。

本フッ化鉄/SIPr 触媒系は特有の反応性と選択性を示したことから、その反応機構にも興味を持たれる。そこで本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、フッ化鉄/SIPr 触媒系による芳香族塩化物とアルキル Grignard 反応剤とのクロスカップリング反応の反応機構解析を行った。まず対象原子の酸化数や隣接原子の種類、結合距離の情報が得られる溶液 XAS (X 線吸収分光法) および DFT 計算を用いることにより、反応溶液中で+II 価のアート錯体  $[\text{MgX}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_2(\text{SIPr})(\text{Me/alkyl})]$  ( $= 2$ ) が形成されていることが明らかにした。加えて DFT 計算の結果から、本反応はアート錯体を反応活性種とする  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$  触媒サイクルで進行し、フッ素配位子とマグネシウムカチオンが重要な役割を果たしていることが示唆された。すなわち、フッ化鉄に架橋配位しているルイス酸性のマグネシウムカチオンが芳香族塩化物の脱離能向上に寄与し、酸化的付加を促進していることが明らかとなった。ここで、フッ素配位子は鉄の過剰な還元反応を抑制するとともにアート錯体の生成と安定化に対して重要な役割を果たしていることが示唆された。本機構研究はフッ化鉄/SIPr 触媒系が従来の鉄触媒系と全く異なる機構を経由していることを明らかにしただけでなく、さらなる触媒開発・反応設計へと繋がる知見を与えた。尚、本研究の DFT 計算は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを活用することで迅速かつ正確に行うことができた。

発表論文(謝辞なし)

R. Agata, H. Takaya, H. Matsuda, N. Nakatani, K. Takeuchi, T. Iwamoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, "Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Alkyl Grignard Reagents: Synthetic scope and  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$  mechanism supported by X-ray absorption spectroscopy and density functional theory calculations", *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 381–390.